

## UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## **Otávio Augusto Protzek**

### DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DA SOLUÇÃO SÓLIDA DE(1-X) BiFeO<sub>3</sub>-(x)PbTiO<sub>3</sub> NA REGIÃO CONTORNO DE FASES MORFOTRÓPICO

**Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos** 

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, junho/2010

Dedicatória

Dedico esse trabalho à minha avó querida que a pouco partiu, deixando a todos com saudades. *in memory* 

A descoberta consiste em ver o que todos viram e pensar o que ninguém pensou

#### Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer a Deus

A meus pais que sempre me apoiaram e me incentivaram nas minhas escolhas.

A minha namorada Aline, que esteve ao meu lado me apoiando e me ajudando em todos os momentos

Ao professor Dr. Ivair Aparecido dos Santos pela orientação, pelos conselhos e acima de tudo pela paciência durante todos esses anos.

Ao professor Dr. Wilson Ricardo Weinand por todo o conhecimento transmitido dentro e fora do laboratório

Ao professor Dr. Antonio Medina Neto pelo auxilio na realização das análises térmicas

Aos meus companheiros de laboratório, em especial ao Valdirlei Fernandes de Freitas pelo grande conhecimento transmitido, e ao Diego Seiti, pelo auxilio na realização dos refinamentos

Ao meu grande amigo Wilson T.R. que sempre esteve ao meu lado me apoiando

Aos funcionários do DFI, especialmente ao Marcio e o Jurandir da oficina

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP pela cessão de sua infraestrutura análises térmicas diferenciais

As instituições de fomento, CAPES, CNPq e Fundação Araucária, pelo suporte financeiro.

### Sumário

3.8.8 Magnetismo e ocupação do orbital d	19
3.9 Estruturas cristalinas	20
3.10 Refinamento Rietveld	22
4 Técnicas experimentais	24
4.1 Moagem em energias	24
4.2 Difratometria de raios X	25
4.3 Permissividade elétrica em função da temperatura	26
4.4 Análise térmica diferencial	28
4.5 Medidas Ferroelétricas, circuito Sawyer-Tower	30
4.6 Magnetômetria de amostra vibrante VSM	31
4.7 Magnetômetro Squid	32
5 Procedimento experimental	33
5.1 Moagem em altas energias	33
5.2 Conformação, compactação e sinterização	33
5.3 Difratometria de raios X	35
5.4 Permissividade elétrica em função da temperatura	35
5.5 Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Explorató	ria
Diferencial	35
5.6 Medidas Ferroelétricas	35
5.7 medidas magnéticas	36
6 Resultados	37
6.1 Difratometria de raios X	37
6.2 Medidas de densidade	43
6.4 Análises térmicas	48
6.6 Análises Magnéticas	55
6.7 Diagrama de fases da solução sólida BiFeO3-PbTiO3	59
	vi

7 Conclusões e perspectivas	. 63
8 Bibliografia	. 65

#### Índice de figuras

Figura 7 representação dos domínios ferroelétricos para uma amostra hipotética. Em (a) há orientação espontânea na ausência de campo elétrico externo, em (b) com a aplicação de um campo externo os domínios tendem a se alinhar como o campo elétrico externo, em (c) mesmo com a remoção do campo elétrico externo os dipolos permanecem orientados..... 13

Figura 10: As 14 redes bravais ...... 21

Figura 16 Curva típica de uma análise térmica diferencial a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica...... 30

Figura 25: Parte real da permissividade elétrica em função da temperatura, em uma freqüência de 1MHz, para amostras de BFPT com composições de 31, 34, 37, 40, e 41% de PT.......47

ix

Figura 27: Curva de DTA das amostras de BFPT, com concentração de 21, 25, 30, 32 e 35% de PT. ..... 50

Figura 29:Valores das temperaturas de Curie em função da concentração de PT para amostras de BFPT, obtidos através das analises de DTA, a curva mostrada no gráfico serve apenas como um auxilio visual ..... 52

Figura 36: diagrama de fases solução sólida BiFeO3-PbTiO3, contendo as temperaturas de Curie e de Néel e a porcentagem de fases romboédrica R3c e tetragonal P4mm, em função da concentração de PT.... 60

#### Índice de Tabelas

temperaturas de Néel, para amostras de BFPT produzidas nesse trabalho. 62

#### Resumo

O sistema (1-x)BiFeO<sub>3</sub>(x)PbTiO<sub>3</sub> é classificado como um sistema multiferróico por apresentar ordenamentos elétrico e magnético. Além disso, ele possui um contorno de fases morfotrópico que o torna um material extremamente atraente para aplicações práticas, já que composições na região do contorno podem apresentar propriedades físicas intensificadas em relação às demais. Neste trabalho, amostras cerâmicas do sistema (1-x)BiFeO<sub>3</sub>(x)PbTiO<sub>3</sub>, com valores de x variando de 0,2 a 0,45, foram processadas por moagem em altas energias e submetidas à sinterização convencional, com o objetivo de realizar caracterizações elétrica, magnética e estrutural em cerâmicas desse sistema. As análises estruturais revelaram que o contorno de fases morfotrópico foi estendido para composições de x = 0,29 a x = 0,40, em função da técnica de preparação de amostras. Na região do contorno verificamos a coexistência de fases com estrutura perovskita e grupo espacial R3c e P4mm. Os dados obtidos das caracterizações dielétrica, por análise térmica diferencial, ferroelétrica e magnética foram condizentes com àqueles apresentados na literatura, e revelaram a natureza multiferróica de todas as amostras estudadas. Essas amostras apresentaram temperaturas de transição de fase ferroelétrica e antiferromagnética bem acima da temperatura ambiente, e típicas curvas de histerese ferroelétrica e magnética, que revelaram seu caráter ferroelétrico e ferromagnético-fraco. O conjunto de resultados obtidos nos proporcionou construir e propor um novo diagrama de fases contendo informações ferroelétricas, magnéticos e estruturais para amostras cerâmicas do sistema (1-x)BiFeO<sub>3</sub>(x)PbTiO<sub>3</sub> da região do contorno de fases morfotrópico desse sistema.

#### Abstract

The  $(1-x)BiFeO_3(x)PbTiO_3$  system is classified as a multiferroic system, whose present magnetic and electric ordering. Furthermore, it possesses a morphotropic phase boundary that makes it a very attractive system for practical applications, since compositions at the morphotropic phase boundary can present enhanced physical properties. In this work, ceramic samples of the (1-x)BiFeO<sub>3</sub>(x)PbTiO<sub>3</sub> system were synthesized by high-energy ball milling and conventional sintering, focusing their electrical, magnetic and structural characterization. The structural characterizations revealed that the morphotropic phase boundary was extended, from x = 0.29 to 0.40, as a function of the samples preparation protocol. In the morphotropic phase boundary region we identified the coexistence of perovskite phases with R3c and P4mm space groups. The whole set of dielectric, differential thermal analyses, ferroelectric and magnetic characterization data were close to those reported in the literature, revealing the multiferroic nature of the all studied samples. These samples presented high ferroelectric and antiferromagnetic phase transition temperatures, and typical ferroelectric and magnetic hysteresis curves, which revealed their ferroelectric and weak-ferromagnetic character. A new phase diagram for the (1-x)BiFeO<sub>3</sub>(x)PbTiO<sub>3</sub> system, which contain ferroelectric, magnetic and structural information about samples in the morphotropic phase boundary, was constructed and proposed by using the whole set of the obtained results.

#### 1 Introdução

Recentemente, surgiu o interesse em uma nova classe de materiais, os multiferróicos magnetoelétricos, que apresentam simultaneamente propriedades de ordenamento elétrico e magnético, com extraordinário potencial para aplicações e otimizações de dispositivos baseados em materiais ferroelétricos e ferromagnéticos e controle de propriedades utilizando a aplicação de campos elétricos e magnéticos. Com a possibilidade do controle do ordenamento magnético através de campo elétrico e vice-versa dado pelo acoplamento das polarizações elétrica e magnética, permite uma série de inovações no desenho de sensores, processadores e memórias [1].

O estudo científico desta classe de materiais torna-se essencial, motivado pelas potenciais aplicações tecnológicas. No entanto, o número de compostos conhecidos que apresentam propriedades multiferróicas é reduzido devido às condições singulares de simetria que permitem o aparecimento simultâneo de propriedades magnéticas e elétricas [2].

Além do número reduzido de compostos que apresentam propriedades multiferróicas, estes compostos são extremamente difíceis de serem obtidos em laboratório, por apresentarem estrutura perovskita, do tipo ABO<sub>3</sub>, que os torna muito frágeis, e difíceis de sintetizar, como por exemplo, o BiFeO<sub>3</sub>, que é difícil de ser sintetizado em laboratório, e além disso, geralmente apresenta fases secundarias como Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> [3]

O composto multiferróico magneto elétrico  $(1-x)BiFeO_3 - (x)PbTiO_3$  (BFPT) vem sendo estudado desde a década de 60 [4], porém apresentou uma diminuição no interesse nas décadas subsequentes 70 e 80, juntamente com a diminuição das pesquisas relacionadas a materiais multiferróicos [5], essa diminuição foi devida à dificuldade de se obter compostos monofásicos de boa qualidade, no entanto, a partir da década de 90, com os avanços tecnológicos na área de processamento cerâmico e principalmente na área de produção de filmes, o composto BFPT voltou a ser alvo de intensas pesquisas científicas [6,7,8].

O presente trabalho visa buscar um melhor entendimento da região do contorno morfotrópico de fase, apresentado pelo composto BFPT na região do

contorno morfotrópico, este material apresenta um significante aumento em suas propriedades magnéticas e elétricas.

Sucintamente os objetivos desse trabalho são:

- Sintetizar o composto (1-x)*BiFeO3*-(x)*PbTiO3, com valores de x de 0.2 a* 0.45, através da moagem em altas energias.
- Obter corpos cerâmicos altamente densos, que possibilitem à realização de medidas elétricas e dielétricas.
- > Caracterizar estruturalmente as amostras obtidas
- Construir um diagrama de fase, com as transições estruturais, elétricas e magnéticas em função da concentração

#### 2-Revisão Bibliográfica

#### 2.1-O composto Óxido de Ferro e Bismuto - BiFeO<sub>3</sub>

O composto BiFeO<sub>3</sub> apresenta estrutura perovskita ABO<sub>3</sub> distorcida, com simetria romboedral e grupo espacial R3c. Dificilmente, quando é aplicado método cerâmico convencional o composto BiFeO<sub>3</sub> é obtido livre de fases secundarias com descrito por Wua Jhih e colaboradores [3], que reportaram a existência de duas fases secundárias, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Bi2Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. S.A. Ivanov e colaboradores [13], investigaram a influência de PbZrO<sub>3</sub> na estrutura do BiFeO<sub>3</sub>, e verificaram que os parâmetros de rede e o volume da cela unitária aumentam com o aumento da concentração de PZ e que a temperatura de Neel diminui com o aumento da concentração de PZ.

Esse composto também apresenta altas temperaturas de transição de fase paraelétrica-ferroelétrica Tc ~ 830 K, como reportado por Teague e colaboradores [10], para amostras produzidas por sol-gel e medidas por DTA, e também, possui altas temperaturas de transição de fase paramagnética-antiferromagnética e temperatura de Néel ( $T_N \sim 625$ K) [10,11,12].

#### 2.2- Composto Titanato de Chumbo - PbTiO<sub>3</sub>

O composto PbTiO<sub>3</sub>, apresenta estrutura perovskita tetragonal, o PT puro é muito difícil de ser obtido por apresentar um grande fator de tetragonalidade, c/a ~ 1,063 [16], ele se torna muito frágil e difícil de sintetizar, este apresenta uma elevada temperatura de Curie (em torno de 490°C [15]), e uma baixa constante dielétrica, em torno de 200 [15] o que o torna atraente para aplicações tecnológicas, como em transdutores de alta temperatura. Sheng-Yuan Chu e colaboradores[17], investigaram o sistema PbTiO<sub>3</sub> dopado com Ba(Cu<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> (BCW), e verificaram que o dopante reduziu a temperatura de sinterização de 1250°C, para 1100°C, evitando assim a volatilização de Pb. Outros estudos com dopagem do PT foram realizados por L. H. Brixner e colaboradores [18], neste trabalho a dopagem foi feita com Nb e Mg, e verificou-se que a temperatura de Curie  $T_c$  diminui com o aumento da concentração do dopante. J. Suchanicz e colaboradores [17], estudaram a influência da pressão aplicada sobre cristais de PT em medidas elétricas, e observaram que com o aumento da pressão, ocorre uma diminuição da permissividade elétrica nas regiões próximas à transição de fase, e também observaram uma redução da histerese térmica.

#### 2.3-Solução sólida (1-x)BiFeO<sub>3</sub> - (x)PbTiO<sub>3</sub>

A solução sólida (1-x)BiFeO<sub>3</sub>-(x)PbTiO<sub>3</sub>, (BFPT), vem sendo alvo de estudos desde o início da década de 60, por apresentarem altas temperaturas de transição ferroelétrica, o que é ideal para aplicações que necessitem de estabilidade em altas temperaturas e com alto grau de polarização. Estes materiais apresentam estrutura perovisquita. S.A. Fedulov e colaboradores [4], em 1964, foram os primeiros a construir um diagrama de fases para o composto BFPT. Eles observam que o BFPT apresenta um contorno de fase morfotrópico (MPB) entre as simetrias romboédrica e tetragonal para valores de x~0.3. Recentes estudos publicados por W. M. Zhu e colaboradores [6], fazendo a deconvolução de picos em resultados de DRX, observaram na região do contorno de fases morfotrópico, a coexistência de uma terceira fase, com simetria, ortorrómbica. Nesse trabalho também foram realizadas medidas magnéticas em função da temperatura. Assim, foi possivel determinar a temperatura de Neel T<sub>N</sub>, que foi de 357°C, para a amostra com x=0.31. S. Bhattachajee e colaboradores [8], e verificaram, com uso do refinamento de estruturas por Rietiveld, que na região do contorno de fases morfotrópico há uma grande tetragonalidade para a amostra com x=0.3 (c/a = 1,187), a qual se deve ao caráter covalente das ligações Fe/Ti-O e Bi/Pb-O. Outra característica importante desses materiais é que eles possuem uma alta temperatura de Curie T<sub>c</sub>, em torno de 632°C, como reportado por Jin-Rong Cheng e colaboradores [20], que investigaram a conseqüência da substituição de átomos de Fe por Ga nos compostos de BFPT e mostraram que as substituições atômicas aumentam a resistividade e a rigidez dielétrica dos compostos estudados. A substituição do Bi por La também é descrita na literatura, por Anupinder Singh e colaboradores [21], que observaram o comportamento do coeficiente de acoplamento magnetoelétrico (α) e da capacitância (C) em função do campo magnético aplicado para compostos de BF-PT substituídos com La. Nesse trabalho verificou-se que α e C diminuíram com o aumento do campo magnético. Outro trabalho relevante com a substituição de Bi por La foi publicado por Naigang Wang e colaboradores [21], neste trabalho, além do acréscimo de La, também foi substituído Ga por Fe, e observando-se um aumento considerável na polarização remanescente e no campo coercitivo, em comparação com o BFPT sem modificante. W.M. Zhu e colaboradores [23,24] investigaram a substituição de Fe por Ti e verificaram que com o aumento da concentração de Ti não há uma variação muito expressiva no valor de c/a, no entanto, há um acréscimo significativo no valor do campo coercitivo. T.P. Comyn e colaboradores [25] realizaram medidas de permissividade elétrica, e a partir dessas medidas observaram temperatura de Curie em torno de 650°C.

#### **3 Generalidades**

#### 3.1 Ordens magnéticas

Um composto magnético pode ser classificado em relação a sua natureza magnética, que está relacionada a soma das contribuições do momento angular orbital dos elétrons que circulam o núcleo e ao momento angular intrínseco, spin, do elétron. Assim, o momento magnético total de um átomo é igual a soma das contribuições magnéticas de cada elétron, dependendo de seu comportamento, pode ser classificada como diamagnética, paramagnética, ferrimagnética, antiferromagnética ou ferromagnética [27]. Essa classificação, pode facilmente se realizada, observando o comportamento das curvas de susceptibilidade em função da temperatura . A susceptibilidade magnética é calculada a partir da equação 1, na qual *C* é a constante de Curie e  $T_N$  a temperatura de Néel.

$$\chi_m = \frac{C}{T + T_N}$$
 1

#### 3.2 Diamagnetismo

O material diamagnético é aquele que apresenta suscetibilidade magnética negativa, ou seja, quando submetido a um campo externo apresenta momento de dipolo em uma direção antiparalela ao campo aplicado, na ausência de campo esse apresenta momento de dipolo nulo. O comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura está ilustrado na figura 1, na qual observase que a susceptibilidade magnética não se altera com a variação da temperatura.



Figura: 1 Comportamento magnético padrão de um material diamagnético. (a) alinhamento de dipolosmagnéticos (b) inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

#### 3.3 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos, possuem momentos magnéticos individuais nos átomos ou moléculas, que apresentam-se aleatoriamente distribuídos no material, figura 2(a), resultando em uma magnetização nula na ausência de campo magnético. A aplicação de um campo externo tende a alinhar os dipolos na direção do campo magnético aplicado, provocando um aumento da susceptibilidade magnética, que e contida pelo aumento da temperatura, agitação térmica atua de forma contrária a este alinhamento, forçando os momentos magnéticos a perderem sua direção preferencial de alinhamento. Assim, o aumento da temperatura provoca o desalinhamento dos momentos magnéticos, causando uma diminuição da susceptibilidade magnética, que está ilustrada na figura 2(b).



Figura 2: Comportamento magnético padrão de um material paramagnético. (a) orientação de dipolos magnéticos(b) inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

#### 3.4 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são caracterizadas por possuírem magnetização espontânea, que pode persistir mesmo na ausência de um campo magnético, isso ocorre porque os domínios magnéticos do material estão alinhados, figura 3(a). Se uma substância ferromagnética for aquecida a temperaturas suficientemente altas ela perderá a magnetização espontânea e se comportará como uma substância paramagnética. Ou seja, ocorre uma transição da fase ferromagnética para a fase paramagnética, essa temperatura e chamada de temperatura de Curie, T<sub>C</sub>. O comportamento para a susceptibilidade destes materiais, estáa ilustrado na figura 3(b).



Figura 3: Comportamento magnético padrão de um material ferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

#### 3.5 Antiferromagnetismo

Materiais antiferromagnéticos, apresentam ordenamento magnético de todos os momentos magnéticos de um material na mesma direção, mas com orientações anti-paralelas, como ilustrado na figura 4(a). Seu comportamento em função da temperatura, ilustrado na figura 4(b), que mostra uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura, para esses materiais, nesta pode-se observar que essa diminui com o aumento da temperatura até a transição antiferromagnética-paramagnética, temperatura de Néel (TN), acima da 10 temperatura TN ela adquire o comportamento paramagnético, aumentando linearmente com a temperatura.



Figura 4: Comportamento magnético padrão de um material antiferromagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura

#### 3.6 Ferrimagnetismo

Os ferrimagnéticos apresentam ordenamento magnético de todos os momentos magnéticos de forma que nem todos os momentos magnéticos de uma amostra são alinhados na mesma direção. Alguns deles são opostos e se anulam mutuamente. No entanto, estes momentos magnéticos são distribuídos aleatoriamente e não desaparecem completamente para cancelar a magnetização espontânea, figura 5(a). As curvas de susceptibilidade magnéticos, a diferença ocorre em altas temperaturas na tempertatura de Curie do material, o mesmo transita para o estado paramagnético.



Figura 5: Comportamento magnético padrão de um material ferrimagnético. (a) alinhamento de dipolos magnéticos (b) Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura

#### 3.7 Materiais Ferroelétricos

Os ferroelétricos são definidos como materiais que exibem um momento de dipolo elétrico espontâneo mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado. Ainda, a polarização permanente pode ser mudada, até mesmo invertida, por um campo elétrico adequado. Partindo do estado ferroelétrico, todo material ferroelétrico exibe uma transição de fase com o aumento da temperatura. Esta transição se dá entre uma fase ferroelétrica e uma não-ferroelétrica, ou entre duas fases ferroelétricas. Na fase paraelétrica, a dependência da permissividade elétrica com a temperatura é governada pela Lei de Curie-Weiss, ou seja,  $\varepsilon = \varepsilon_0 + C_0/(T-T_0)$ , sendo  $\varepsilon$  a permissividade elétrica do material,  $\varepsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo,  $C_0$  a constante de Curie-Weiss e  $T_0$  é a temperatura de transição de fase.

A ferroeletricidade é apresentada por alguns cristais, como o titanato de bário (BaTiO<sub>3</sub>), que possuem dois centros de cargas elétricas com sinais opostos, chamados dipolos, separados por uma pequena distância. Esses dipolos podem ser direcionados por meio de um campo elétrico aplicado ao material, processo chamado polarização. No estado ferroelétrico, o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas, havendo um desequilíbrio de cargas elétricas, dando origem a um estado ferroelétrico, como ilustrado na figura 6.



Figura 6: Estruturas perovskita do composto PbTiO3. Simetria tetragonal na fase paraelétrica e na fase ferroelétrica.

Quando o material ferroelétrico é submetido a um campo elétrico externo, o mesmo sofre uma polarização, porém, em alguns cristais, o momento de dipolo pode não mudar com a aplicação do campo elétrico. Um material ferroelétrico se divide em múltiplas regiões com uma polarização homogênea e uniforme. Tais regiões são chamadas de domínios ferroelétricos. A interface entre dois domínios é chamada de parede de domínios. Em um ferroelétrico não polarizado os domínios ferroelétricos não apresentam orientação espacial, figura 7 (a). A aplicação de um campo elétrico externo faz com que todos os domínios tendam a assumir a mesma orientação do campo elétrico, figura 7 (b). Com a remoção do campo elétrico externo, grande parte dos domínios ferroelétricos tendem a permanecer orientados, figura 7 (c).



Figura 7 Representação dos domínios ferroelétricos para uma amostra hipotética. Em (a) há orientação espontânea na ausência de campo elétrico externo, em (b) com a aplicação de um campo externo os domínios tendem a se alinhar com o campo elétrico externo, em (c) mesmo com a remoção do campo elétrico externo os dipolos permanecem orientados.

O gráfico típico entre a polarização e o campo elétrico externo pode ser observado na figura 8. O fenômeno de histerese é uma indicação para o estado ferroelétrico, que se deve ao fato de dos átomos da rede de um determinado material apresentam uma polarização espontânea que pode ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo.

No ciclo da histerese ferroelétrica o cristal apresenta, no estado inicial, domínios ferroelétricos não orientados (O). Se for aplicado primeiramente um campo elétrico pequeno, somente uma relação linear entre a polarização e o campo elétrico existe (segmento OA), porque os domínios ficam em sua configuração inicial. Os pontos (D) e (H) são as configurações estáveis para E=0, sendo que alguns domínios ferroelétricos permanecerão alinhados na direção positiva ou negativa e o cristal exibirá uma polarização remanescente (P<sub>r</sub>). A extrapolação do segmento (BC) até o eixo de polarização nos dá a polarização espontânea. O valor do campo elétrico externo necessário para que a polarização P seja reduzida a zero chama-se campo coercitivo (E<sub>c</sub>). Se o campo elétrico aumenta na direção negativa até (G), uma nova rotação ocorrerá e os dipolos se alinharão nesta direção, fazendo com que os domínios sofram uma nova reorientação, se invertermos o campo o ciclo se repetirá.



## Figura 8 Representação de uma curva de histerese, com a representação da orientação dos spins em cada etapa do ciclo.

Alguns dos cristais ferroelétricos mais importantes apresentam estrutura cristalina simples denominada *perovskita*, cujo nome deriva do mineral titanato de

cálcio (CaTiO<sub>3</sub>), A cela unitária da perovskita pode ser visualizada figura 9. Na cela unitária os cátions menores estão representados nos vértices do cubo, o cátion maior no centro da estrutura e o íon de oxigênio nas faces do cubo. Os sítios A são normalmente ocupados por átomos de Pb, Ba, Ca e Sr e o sitio B por Ti, Nb, Mg e Ta. Tomando a origem no átomo B, observa-se as unidades de octaedros compartilhando os vértices, que formam o esqueleto estável da estrutura e a continuidade desta é melhor visualizada. Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da cela e estão unidos pelo vértice, formando um arranjo tridimensional.



Figura 9: Representação esquemática de uma estrutura perovskita cúbica ideal. Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO6 (b).

#### 3.8 Multiferróicos

#### 3.8.1 Considerações teóricas sobre acoplamento magnetoelétrico

Para um cristal monofásico podemos descrever o acoplamento magnetoelétrico através da teoria de Landau, escrevendo a energia livre do sistema F em termos de um campo magnético aplicado H, de componentes H<sub>i</sub>, e de um campo elétrico E, de componentes E<sub>i</sub>, [29], assim:

$$F(\vec{E},\vec{H}) = F_0 - P_i^s H_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j$$
$$-\alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots$$

Sendo  $S_i^P$  e  $S_i^M$ , respectivamente, a polarização e a magnetização espontâneas,  $\varepsilon$  a permissividade elétrica e  $\mu$  a permeabilidade magnética. O tensor  $\alpha_{ij}$  corresponde à indução de uma polarização por um campo magnético ou uma magnetização por um campo elétrico. Este é o coeficiente do acoplamento magnetoelétrico linear. Os tensores  $\beta_{ijk}$  e  $\gamma_{t\phi\kappa}$  representam o coeficiente de acoplamento magnetoelétrico quadrático. O terceiro termo, por sua vez, é devido à contribuição elétrica, o quarto é devido à contribuição magnética, o quinto corresponde ao acoplamento linear magnetoelétrico.

Considerando como variáveis independentes **H** e **E**, a derivada da energia livre pode ser escrita como:

$$dF = P dE + M dH$$
 3

Sendo **E** e **H**, respectivamente, o campo elétrico e o campo magnético aplicados. Derivando em relação a **E**, e fazendo E=0, obtemos a polarização, equação 4:

$$P_i(\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k + \dots$$

Derivando em relação a **M** e tomando **H**=0, temos a magnetização equação 5:

$$P_i(\vec{E}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k + \dots$$
 5

Vemos pelas equações 4 e 5, que a polarização (P) depende diretamente do campo magnético e que a magnetização (M) depende diretamente do campo elétrico. Para verificar se o acoplamento magnetoelétrico se reflete no comportamento de  $\varepsilon$  e  $\mu$ , consideramos a polarização e a magnetização como variáveis independentes, sem a presença de campo aplicado. Assim podemos escrever a energia como:

$$F(P,M)\frac{1}{2}X^{E}P^{2} + \frac{1}{2}X^{M}M^{2} + F_{c}$$
 6

Sendo  $\chi^{E}$  e  $\chi^{M}$ , respectivamente, a permissividade elétrica e a susceptibilidade magnética e F<sub>C</sub> é um termo de acoplamento entre as variáveis elétricas e magnéticas

# 3.8.2 Condições para que os materiais sejam multiferróicos magnetoelétricos

Para um material ser um material multiferróico magnetoelétrico ele tem que ser simultaneamente ferroelétrico e ferromagnético, ou pelo menos apresentar um tipo de ordenamento magnético [2,29]. Portanto, suas propriedades eletrônicas e estruturais devem ser restritas à aquelas que ocorrem em ambos os materiais ferromagnéticos e ferroelétricos. Vamos analisar a seguir a gama de propriedades que limitam a escolha de materiais como potenciais multiferróicos magnetoelétricos.

#### 3.8.3 Simetria

A principal condição para que um cristal apresente ferroeletricidade é a distorção estrutural que remove o centro de simetria e permite a polarização

elétrica. Existem 31 grupos pontuais que permitem essa distorção estrutural e por conseqüência a polarização espontânea, e outros 31 que permitem magnetização espontânea [2]. Desses 62 grupos somente 13 permitem ambas as propriedades na mesma fase, são eles: 1, 2, 2', m, m', 3, 3m', 4, 4m'm', m'm2', m'm'2', 6 e 6m'm'. No entanto, o fato de um material pertencer a um desses 13 grupos não quer dizer que ele necessariamente seja um material magnetoelétrico. Pois muitos materiais que apresentam um desses 13 grupos não possuem ordenamento magnético e nem apresentam ferroeletricidade [2]. Embora isto represente uma redução considerável do número total de possíveis estruturas cristalinas possíveis, é improvável que somente considerações de simetria sejam responsáveis pela escassez de materiais que sejam simplesmente ferroelétricos e ferromagnéticos [29].

#### 3.8.4 Propriedades elétricas

Um ferroelétrico deve ser um material isolante, ou um campo elétrico aplicado na amostra iria induzir uma corrente elétrica em vez de uma polarização elétrica [30]. Os materiais ferromagnéticos, no entanto, são geralmente metais e não apresentam qualquer propriedade elétrica característica. Contudo, materiais com outras ordens magnéticas tais como os ferrimagnéticos, antiferromagnéticos e ferromagnéticos fracos, são freqüentemente isolantes.

#### 3.8.5 Orbital d vazio

Nas perovskitas ferroelétricas o orbital d do cátion B é vazio e a sua hibridização com o orbital O 2p é condição necessária para a ocorrência de ferroeletricidade. Contudo, se não houver elétrons na camada d, criando momentos de dipolo localizados, nenhum ordenamento magnético é possível. O que parece é que quando o orbital d do cátion B é parcialmente ocupado a tendência para uma distorção que remova o centro de simetria é eliminada. Isso pode ser o resultado de diversos fatores como, por exemplo: tamanho do cátion B,

a tendência para outras distorções estruturais mais dominantes, propriedades eletrônicas e magnéticas [2].

#### 3.8.6 Tamanho do cátion B

Se tivermos um cátion B muito grande seria difícil ele se mover do centro do octaedro de oxigênios em uma estrutura perovskita. Vamos comparar o tamanho do cátion B no qual o orbital d está ocupado com alguns cátions em perovskitas ferroelétricas nas quais o orbital d não está ocupado. Alguns raios iônicos com o orbital d desocupado são: Ti<sup>4+</sup>, 0,061 nm; Nb<sup>5+</sup>, 0,064; Zr<sup>4+</sup>, 0,072 nm [2]. Para perovskitas não ferroelétricas temos: Mn<sup>3+</sup>(d4), Ti<sup>3+</sup>(d1) e V<sup>4+</sup>(d1) com raios iônicos de 0,064 nm, 0,067 nm e 0,059 nm respectivamente [2]. Portanto, cátions B com o orbital d ocupado não possuem necessariamente um raio iônico maior do que os com o orbital d desocupado.

#### 3.8.7 Distorções estruturais

Cátions com uma determinada ocupação do orbital d possuem uma tendência a sofrer outras distorções estruturais mais fortes que o deslocamento do cátion B para fora do centro, em uma estrutura peroviskita. Um exemplo é a distorção Jahn-Teller, que pode ser caracterizada, por uma perda de simetria em octaédros complexos, essa distorção ocorre no LaMnO<sub>3</sub> e no YTiO<sub>3</sub> [4,5], ambos materiais não ferroelétricos.

#### 3.8.8 Magnetismo e ocupação do orbital d

Está claro que a presença de elétrons no orbital d do cátion B reduz a tendência de estruturas perovskitas apresentarem ferroeletricidade, mas não quanto à influência dos momentos magnéticos. Em [7], os autores usaram cálculos de primeiros princípios retirando a magnetização de materiais magnéticos e em seguida determinando se eles se tornariam ferroelétricos ou não. Foram estudados o BiMnO<sub>3</sub> e o YMnO<sub>3</sub> e foi observando-se que a retirada dos momentos 19

magnéticos não alterou significativamente o sistema. Esse resultado sugere que a ocupação do orbital d e não o magnetismo do orbital d é dominante na distorção ferroelétrica.

Mesmo apresentando simetria cúbica a altas temperaturas, a maioria das perovskitas apresenta distorções com perda de simetria para baixas temperaturas, como resultado dos deslocamentos atômicos. Essa redução da simetria é de extrema importância, já que essas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que proporcionam o fenômeno da *ferroeletricidade*.

#### 3.9 Estruturas cristalinas

Uma estrutura cristalina é constituída da repetição infinita de agrupamentos de átomos, distribuídos numa rede espacial. Idealmente os agrupamentos mais estáveis de átomos são aqueles que minimizam a energia livre por unidade de volume, ou seja, que apresenta as seguintes propriedades:

- Preserva a neutralidade elétrica;
- Satisfaz o caráter direcional das ligações covalentes;
- Minimiza a repulsão íon-ion;
- Agrupa os átomos o mais compactamente possível.

Os arranjos atômicos podem ser descritos completamente pela especificação das posições dos átomos num modelo unitário repetitivo da rede espacial [29]. Tal modelo repetitivo da rede espacial é chamado de cela unitária. As arestas da cela unitária devem ser vetores que unem dois pontos quaisquer da rede. Celas unitárias idênticas de uma rede espacial qualquer, quando empilhadas face a face, preencherão todo o espaço e gerarão a rede espacial.

Uma rede espacial é um arranjo infinito, tridimensional de pontos, em que cada ponto tem vizinhanças idênticas. Os pontos da rede podem ser arranjados de 14 modos diferentes, chamados de redes de Bravais, ilustradas na figura10. Todos os materiais cristalinos conhecidos até hoje, são formados pelo agrupamento de uma das estruturas contidas na figura 10.



Figura 10: As 14 redes bravais

Diferentes tamanhos e formas das redes de bravais podem ser descritos em termos de rede (a,b,c) e por três ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), que são apresentados na tabela1

Sistema	Parâmetros de Rede	Ângulos
Cúbico	a=b=c	α=β=γ=90°
Tetragonal	a=b≠c	α=β=γ=90°
Ortorrômbico	a≠b≠c	α=β=γ=90°
Romboédrico	a=b=c	α≠β≠γ≠90°
Hexagonal	a=b≠c	α=β=90°; γ=120°
Monoclínico	a≠b≠c	α=γ=90°; β>90°
Triclinico	a≠b≠c	α≠β≠γ≠90°

Tabela 1: Parâmetros de rede e ângulos dos sistemas Bravais

A estrutura cristalina de um material, pode ser determinada pelo método de difração de raios X, que pode fornecer informações sobre a natureza do material e sobre os parâmetros de rede, além de informações como tamanho e orientação dos cristais.

#### 3.10 Refinamento Rietveld

O método de Rietveld [31] é uma técnica utilizada para a determinação da estrutura cristalina e análise quantitativa de fases, analisando-se os difratogramas de raios X ou de nêutrons.

Este método é baseado na comparação do difratograma de raios X obtido, com um calculado a partir dos dados de estruturas parâmetros cristalográficos das fases existentes. Utilizando este método e possível a partir do difratograma de um material puro, efetuar o refinamento da respectiva estrutura cristalina, isto é, a obtenção do grupo de simetria, dos parâmetros de rede e, das posições atômicas. Identificada a estrutura cristalina das fases presentes na amostra, é possível quantificar as fases, refinando simultaneamente os parâmetros das respectivas estruturas.

A qualidade do refinamento é verificada através de indicadores estatísticos numéricos utilizados durante o processo de cálculo e após o término deste, para verificar se o refinamento está sendo executado de modo satisfatório.

Na sequência, são ilustrados alguns indicadores estatísticos utilizados neste método para estimar a qualidade do ajuste, onde  $y_i$  é a intensidade para

cada ponto de padrão de difração, *N* é o número de observações e *P* o número de parâmetros ajustados.

$$R_{p} = \frac{\sum \left| y_{i}(obs) - y_{i}(calc) \right|}{\sum y_{i}(obs)}$$

$$7$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum \left|w_{i}(y_{i}(obs) - y_{i}(calc))^{2}\right|}{\sum w_{i}(y_{i}(obs))^{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
8

$$R_{\exp} = \left[\frac{N-P}{\sum w_i y_i^2(obs)}\right]^{\frac{1}{2}}$$

O  $R_{wp}$  é o parâmetro mais significativo do ponto de vista matemático, sendo um dos índices que melhor reflete o progresso do refinamento.

Durante o refinamento pelo método Rietveld, são otimizados os diversos parâmetros da estrutura, como, parâmetros de rede e posições atômicas, minimizando os desvios entre o espectro simulado e espectro obtido experimentalmente. O espectro simulado resulta da soma ponderada dos espectros de cada fase introduzida, levando em conta a porcentagem volumétrica de cada fase, através de um parâmetro designado por fator de escala.

#### 4 Técnicas experimentais

#### 4.1 Moagem em energias

A Moagem em Altas Energias (MAE) é uma técnica de processamento de pós que permite a produção de materiais homogêneos partindo da mistura de pós elementares [32], essa técnica tem sido empregada desde a década de 1960, sendo utilizada para obter materiais nanoestruturados, reações do estado sólido, materiais amorfos e soluções sólidas

O processo de moagem em altas energias (MAE) submete as partículas de um determinado material a sucessivos processos de deformação, soldagem e fratura. Esses processos ocorrem devido aos constantes choques sofridos pelo material com as esferas e com as paredes do recipiente de moagem, como ilustrado na figura 11. Esses choques submetem as partículas do material a uma série de quebras e soldas como ilustrado na figura 12.



Figura 11: Ilustração de uma colisão bola-pó-bola durante um processo de moagem de alta energia.



#### Figura 12 Evolução da microestrutura dos pós no processamento por moagem.

No início do processo de moagem, as partículas são fragmentadas e tornam-se laminadas (figura 12(b)). Na seqüência, estas sofrem um processo de solda e com isso há um aumento no tamanho das partículas, como se observa em (figura 12 (c)). Em um segundo estágio do processo, a fratura torna-se mais comum que a soldagem das partículas. Com o decorrer da moagem, ambos os fenômenos, soldagem e fratura, entram em equilíbrio e o tamanho de partícula segue um processo de redução até estabilizar-se com o tamanho médio das partículas, chegando a uma saturação em relação ao seu tamanho

A energia contida nesses materiais, decorrente do processamento, pode ser liberada por meio de aquecimento, podendo ocorrer ou não a formação de novas fases.

#### 4.2 Difratometria de raios X

A difração de raios X pode gerar informações importantes sobre as características da estrutura de um composto. É possível, a partir do uso das análises da difração de raios X, obter informações sobre a estrutura do composto, pois os raios X tem comprimento de onda menor do que o comprimento de onda da luz visível, possibilitando assim a obtenção de possíveis informações a respeito do composto. Essas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, como ilustrado na figura 13. A partir disso, 25
teremos várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X irão interagir com os elétrons da rede cristalina e serão espalhados. Para se analisar a difração, é necessário colocar um dispositivo capaz de captar os raios difratados e traçar o espalhamento, e assim obter o ângulo de difração, que depende do comprimento de onda dos raios X (em torno de10<sup>-10</sup> m,), e da distância entre os planos, de acordo com a lei de Bragg, equação 10. Para a condição de interferência construtiva, isto é, produção de pico de difração devido à radiação, temos:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$
 10

Sendo n a ordem de difração e d a distância entre os planos. Como na maioria dos casos utiliza-se difração de primeira ordem, pode-se adotar n = 1. De posse dos ângulos de Bragg correspondentes e das intensidades relativas do pico, temos condições de determinar a estrutura cristalina e até mesmo identificar o material, consultando-se os arquivos cristalográficos existentes na literatura.



Figura 13: (a) rede cristalina de um átomo (b) raios-X penetrando na rede cristalina do átomo.

#### 4.3 Permissividade elétrica em função da temperatura

A permissividade elétrica em função da temperatura é obtida indiretamente através dos valores de G e B, que são respectivamente a condutância e a susceptância. Esses valores são obtidos por um sistema contendo uma ponte de impedância acoplada a um forno e a um controlador de temperatura, como ilustrado na figura 14.

Para a realização destas medidas é necessário que a amostra esteja na forma de capacitor de placas paralelas, pois considerando a amostra como um circuito RC, podemos considerar a admitância Y como sendo:

$$Y = G + j B$$
 11

Sabendo-se que a parte real da permissividade elétrica  $\varepsilon'$  e dada por:

$$\varepsilon' = \frac{Bd}{\omega S\varepsilon_0}$$
 12

E a parte imaginaria  $\varepsilon''$ e dada por

$$\varepsilon'' = \frac{Gd}{\omega S\varepsilon_0}$$
 13

Sendo  $\varepsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo, S a área dos eletrodos, d a espessura da amostra e  $\omega$  a freqüência angular do campo elétrico externo aplicado.



Figura 14: montagem experimental utilizada para se medir permissividade elétrica em função da temperatura. Na montagem a amostra é colocada em contato elétrico com duas hastes metálicas, que estão conectadas com a ponte de impedância, a amostra esta contida dentro de um cilindro metálico, que atua como uma gaiola de Faraday, ambos são colocados dentro de um forno para se obter a variação e temperatura desejada.

As medidas de permissividade elétrica em função da temperatura são de grande importância para determinar as temperaturas e transição e fase, por apresentarem uma variação na s curvas de G e B durante as transições de fase.

A partir das medidas e G e B também e possível obter os valores da perda dielétrica, que são obtido com a 14.

$$tg\delta = \frac{G}{B} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$
 14

# 4.4 Análise térmica diferencial

A analise térmica diferencial, comumente abreviada como DTA, do inglês *differential thermal analysis*, consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre uma substância e outra substância de referência, comumente é 28 utilizado um cadinho vazio. Quando ambos os materiais, são submetidos a mesma rampa de aquecimento e resfriamento, em atmosfera controlada.

A medida da diferença de temperatura e feita utilizando-se três termopares. Um deles, colocado em contato com a amostra, o outro, colocado em contato com a referência e o terceiro e utilizado para medir a temperatura do sistema, como ilustrado na figura 15.



Figura 15: Esquemática do equipamento de análise térmica diferencial.

A partir da medida de DTA, e possível obter informações a respeito de temperaturas de transições de fase, pois uma transição de fase geralmente esta acompanha de uma reação de liberação ou de absorção de calor, que produzem picos na curva de DTA, como ilustrado na figura 16, na qual são ilustradas as curvas típicas, para variação da capacidade calorífica (figura 16(a)), para reação exotérmica (figura 16(b)) e para reações endotérmicas (figura 16 (c)).



Figura 16: Curva típica de uma análise térmica diferencial a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica.

# 4.5 Medidas Ferroelétricas, circuito Sawyer-Tower

Para a realização de medidas de histerese ferroelétrica, é comum a utilização do circuito Sawyer-Tower. Esse circuito consiste em uma amostra representada por um capacitor ferroelétrico é ligada em paralelo a um resistor e em série com outro circuito semelhante, ligados em paralelo a uma fonte alternada de alta tensão e a um osciloscópio, como ilustrado na figura 17.

Quando uma tensão é aplicada no circuito, o sciloscopio mede uma tensão de saída  $V_x(t)$ , no resistor, e uma tenção  $V_y(t)$ , no capacitor comercial,  $V_x(t)$  é proporcional a polarização da amostra, que pode ser determinada através da equação 15

$$P = \frac{CV_x}{A}$$
15

Sendo A, a área da amostra, A tensão  $V_y(t)$  é proporcional ao campo elétrico induzido, que pode ser calculado pela equação 16, sendo de a espessura da amostra.

**р**т,

$$E = \frac{R_1 V_y}{R_2 d}$$
 16



Figura 17: Esquema ilustrativo de um circuito sawyer-tower

### 4.6 Magnetômetria de amostra vibrante VSM

Magnetômetria de amostra vibrante é uma técnica utilizada para caracterização magnética de amostras, na qual se obtém o momento magnético em função de temperatura e do campo aplicado.

Esta técnica consiste em colocar a amostra entre dois eletroímãs, presa a uma haste rígida, que vibra em uma determinada freqüência, Figura 18, essa vibração induz uma variação no fluxo magnético, o qual induz uma tensão nas bobinas leitoras, a tensão induzida será proporcional ao momento magnético instantâneo da amostra. Esta técnica e comumente utilizada para se obter curvas de histerese magnetica e também pode ser acoplado um forno ou um criostato ao equipamento, a fim de se obter o momento magnético em função da temperatura.





## 4.7 Magnetômetro Squid

O magnetômetro SQUID do inglês *Superconducting Quantum Interference Device* é um aparelho extremamente sensível, da ordem de 10<sup>-9</sup> meu, que permite obter informações sobre o comportamento magnético dos diversos tipos de materiais. O funcionamento desse sistema consiste basicamente em se colocar uma amostra movendo-se repetidamente entre bobinas supercondutoras, provocando assim uma variação no fluxo magnético das bobinas, e com isso causando o surgimento de uma força eletromotriz induzida nas mesmas. Esse potencial elétrico, é captado por um sensor e a partir desses dados e da posição da amostra, é possível se obter o momento magnético da amostra.

#### **5** Procedimento experimental

#### 5.1 Moagem em altas energias

As amostras, de composição nominal  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , com o valor de x variando de 0,2 a 0,45, foram estequiometricamente preparadas a partir dos precursores óxido de bismuto(*Bi2O3*), óxido de ferro (*Fe2O3*), óxido de chumbo (*PbO*) e óxido de titânio (*TiO2*), todos de pureza analítica.

A moagem foi realizada em atmosfera livre(atmosfera de ar) utilizando-se um moinho planetário Retsch PM 100. O vaso de moagem utilizado, assim como as esferas, são de aço/carbono endurecido V C - 131, e as esferas pesavam em media 4 g e mediam cerca de 1 cm de diâmetro. Os parâmetros de moagem foram mantidos os mesmos para todas as amostras, sendo o tempo de moagem de 1 h,com velocidade de moagem 300RPM e com uma razão massa de amostra e massa de esferas de 1:30.

## 5.2 Conformação, compactação e sinterização

Os pós cerâmicos obtidos na moagem foram compactados em forma de discos de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, para a realização das analises ferroelétricas e dielétricas.

Para ambos os processos de compactação, os pós foram moldados em uma prensa uniaxial e posteriormente prensados isostaticamente com uma pressão de 148 *MPa* por 30 minutos, em uma prensa isostática.

Os corpos cerâmicos obtidos foram sinterizados em atmosfera de ar, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min até a temperatura de sinterização, permanecendo nesta por 1 h. As temperaturas de sinterização para cada amostra estão ilustradas na tabela 2, essas temperaturas foram escolhidas com base no dados apresentados por Freitas V.F.[46].

Tabela 2 relação das amostras de (1-x)*BiFeO3*-(x)*PbTiO3* com relação aos valores de x, com a pressão de compactação e as temperaturas de sinterização

X	moagem	prensadas Pressão/tempo	sinterizadas temp °C/Tempo/taxa
0.20	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	950/1h/2°C/min
0.21	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	950/1h/2°C/min
0.22	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	950/1h/2°C/min
0.23	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	950/1h/2°C/min
0.24	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	950/1h/2°C/min
0.25	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1022/1h/2°C/min
0.26	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1022/1h/2°C/min
0.27	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1022/1h/2°C/min
0.28	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1022/1h/2°C/min
0.29	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1022/1h/2°C/min
0.30	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.31	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.32	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.33	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.34	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.35	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.36	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.37	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.38	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.39	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1052/1h/2°C/min
0.40	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1065/1h/2°C/min
0.41	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1065/1h/2°C/min
0.42	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1065/1h/2°C/min
0.43	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1065/1h/2°C/min
0.44	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1065/1h/2°C/min
0.45	300 RPM 1h	148MPa/0.5h	1065/1h/2°C/min

## 5.3 Difratometria de raios X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas utilizando um difratometro Shimadzu modelo XRD-7000. As medidas foram realizadas para identificação de fases com uma velocidade de varredura de 2°/*min*, de 10° até 90°, em modo contínuo. Paras as análises por refinamento Rietveld, as medidas foram realizadas no modo tempo fixo e utilizando–se paço de 0.01° com tempo de aquisição de 3 segundos por intervalo.

#### 5.4 Permissividade elétrica em função da temperatura

As medidas de permissividade elétrica foram realizadas utilizando uma ponte RLC Agilent E4980. Essas medidas foram realizadas para freqüências de 20Hz até 2MHz, com uma rampa de temperatura de 2°/min. Para tais medidas as amostras em forma de discos já sinterizadas foram pintadas com uma tinta prata e aquecidas até 650°C por 1h, que é a temperatura necessária para a cura da tinta.

## 5.5 Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises térmicas foram realizadas em sistema de análise térmica simultânea Netzsch modelo STA 409 PG/4/G Luxx do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP.

As medidas de análise térmica diferencial, foram realizadas nos pós cerâmicos, em atmosfera de argônio 50ml/min, até uma temperatura de 700°C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°*C/min*.

## 5.6 Medidas Ferroelétricas

As medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas em amostras na forma de discos de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura com filme de ouro depositado por "sputtering" em ambas as superfícies da amostra. As medidas foram realizadas em um circuito Sawyer-Tower confeccionado no próprio laboratório, que ultiliza uma fonte Trek 610E, Agilent, modelo 33220A, um osciloscópio Agilent, modelo DSO3202A. As medidas foram realizadas entre 10 e 100HZ.

## 5.7 medidas magnéticas

As análises por magnetometria de amostra vibrante foram realizadas em um magnetometro LakeShore 7307-7Inch do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp).

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura, até 700° C com uma taxa de 10° C /min, com campo constante de 5T. Essas medidas foram realizadas em amostras cerâmicas maceradas. As mediras de histereze ferroelétrica foram realizada em um magnetometro PPMS fabricado por Quantum Design Company, e as medidas foram realizadas com campo magnético de até 3T.

#### **6** Resultados

### 6.1 Difratometria de raios X

Na figura 18 apresentamos os difratogramas obtidos para as soluções sólidas  $(1-x)BiFeO_3-(x)PbTiO_3$ , para valores de x de 0.20 a 0.45. Nessa figura é possível observar uma clara mudança nos padrões de difração, com o acréscimo da concentração de PT, que se intensifica a partir da composição com o valor de x igual a 0.32.

A mudança nos padrões de difração correspondem a uma mudança de grupo espacial no material. Neste caso a mudança estrutural ocorre de uma simetria romboédrica (R3c), para x  $\leq$  0.25, para uma simetria tetragonal (P4mm) para x $\geq$ 0.40.

Apesar de que soluções sólidas com contorno de fases morfotopico (CFM) contendo PT serem amplamente pesquisadas [43,44], ainda existem muitas divergências a respeito dos limites do contorno de fases morfotrópico para no sistema BFPT. Fedulov e colaboradores [4] verificaram o contorno de fases morfotrópico ocorrendo em amostras de BFPT com concentração de 30% de PT. Zhu e colaboradores [6] verificaram uma região de coexistência de fases, para amostras cerâmicas de BFPT, com concentrações de PT variando de 27 a 31%. Neste sentido, a quantificação dos limites do CFM neste sistema é ainda incipiente, revelando a necessidade de se conduzir estudos mais elaborados com esse enfoque.

No presente trabalho realizamos os refinamentos estruturais pelo método Rietveld para as amostras com concentrações entre 20 e 45% de PT, ultilizandose o *software full prof suite*. Nas figuras 19, 20 e 21, estão ilustrados os ajustes gráficos, obtidos para as amostras com composições com 20, 31 e 32% de PT, respectivamente.

Para todas as amostras refinadas foram utilizadas as fases romboédrica R3c, e tetragonal P4mm. Como em algumas amostras a fase relativa à hematita  $Fe_2O_3$ , com simetria R3c, também foi identificada e houve a necessidade de adicionar essa fase ao procedimento de refinamento em alguns casos específicos. A presença de hematita está associada à necessidade que tivemos de acrescentar (5%) de hematita durante o processo de moagem em altas energias, para minimizar as percas de hematita durante esse processo.

Os valores obtidos para o fator Rwp e para o fator  $X^2$ , referentes a qualidade do refinamento, assim como os parâmetros de rede, estão contidos Tabela 3. Os valores de Rwp e  $X^2$ , estão um pouco acima do a que é aceitável, estão em torno de 20% para o Rwp e em torno de 2 para o Chi quadrado, Esses valores elevado, podem estar associados a o intervalo de medida do ângulo 20, que nesse caso foi usado um intervalo de 10 a 90°, utilizando-se um intervalo de aquisição maior, teríamos uma quantidade maior de pontos, o que implicaria em uma estatística melhor.

Os resultados obtidos através do refinamento Rietvelt, para a quantidade de cada fase existente nas amostras, estão ilustrados na figura 23, na qual podemos observar a região de coexistência de fases R3c e P4mm, entre as concentrações de 29 a 40 % de PT. Como podemos observar, os valores encontrados para a região de coexistência de fases excedem os encontrados na literatura, ou seja, obtivemos uma região de coexistência de fases maior do que as reportadas na literatura [6]. Esse resultado é bem atraente do ponto de vista científico e tecnológico, tendo em vista que temos uma gama maior de composições que podem ser estudadas, já que propriedades físicas tendem a ser maximizadas em função da coexistência de fases existente nessa região.

Essa ampliação da região do contorno de fases morfotropico pode estar associada ao método de preparação de amostras, pois a moagem em altas energias não privilegia o equilíbrio químico, e pode ser utilizada para estender os limites das soluções sólidas [29].



Figura 19 difratogramas de raios X, das soluções solidas o composto  $(1-x)BiFeO_3$ - $(x)PbTiO_3$ , para os valores de x de 0.20 a 0.45



Figura 20: Refinamento Rietvelt para a amostra de BFPT, com concentração de 20% de PbTiO3.



Figura 21: Refinamento Rietvelt para a amostra de BFPT, com concentração de 31% de PbTiO $_3$ .



Figura 22: Refinamento Rietvelt para a amostra de BFPT, com concentração de 31% de PbTiO3



Figura 23: Porcentagem de fase em função da concentração, obtido através do refinamento estrutural Rietvelt

Concentração de PT(%)	Fator Rwp(%)	x <sup>2</sup> (%)	Parâmetros de rede R3c	Parâmetros de rede P4mm
20	17,5	3,16	a= 5,588622 c=13,864254	
21	17,3	2,74	a= 5,586753 c= 13,859883	
22	17	2,57	a= 5,590223 c= 13,867117	
23	21,2	3,37	a= 5,590055 c= 13,865550	
25	22,7	4,35	a= 5,580343 c= 13,862456	
26	15,5	4,12	a= 5,589556 c= 13,854486	
27	15,4	3,36	a= 5,590950 c= 13,858132	
28	18	3,52	a= 35,589674 c= 13,856554	
29	20	4,21	a= 5,591420 c= 13,855704	a= 3,816085 c= 4,515119
30	22,5	2,85	a= 5,593932 c= 13,848338	a= 3,817002 c= 4,525789
31	17,6	3,28	a= 5,595136 c= 13,796646	a= 3,885565 c= 5,078076
32	20,8	3,72	a= 5,588233 c= 13,849427	a=3,822763 c=4,501626
35	25,8	4,57	a= 5,663813 c= 13,190327	a= 3,828118 c=4,485566
40	23,2	4,8		a=3,835523 c=4,417606
45	22,7	4,6		a=3,847592 c=4,392873

Tabela 3: Fator de qualidade Rwp,o X<sup>2</sup> e os parâmetros de rede, para refinamento Rietvelt realizado nas amostras de BiFeO<sub>3</sub>PbTiO<sub>3</sub>.

## 6.2 Medidas de densidade

As medidas de densidade foram realizadas pelo método de Arquimedes, realizando-se 5 medidas para cada composição. Os valores teóricos foram obtidos a partir dos dados de DRX. Os resultados estão ilustrados na tabela 4, e mostram que as densidades obtidas estão em torno de 85% da densidade teórica.

%PT	ρ <sub>apa</sub>	$\pm$ δρ <sub>apa</sub>	$ ho_{teo}$	$\pm  \delta  ho_{teo}$	$ ho_{apa}/ ho_{teo}$
20	7,22	0,30	8,35	0,012	86,56
21	7,11	0,28	8,35	0,012	85,26
22	7,29	0,28	8,35	0,014	87,38
23	7,13	0,22	8,34	0,013	85,53
24	7,11	0,25	8,34	0,011	85,33
25	7,74	0,29	8,34	0,013	92,81
26	7,13	0,21	8,33	0,014	85,63
27	7,13	0,21	8,33	0,013	85,64
28	7,72	0,27	8,32	0,013	92,82
29	7,49	0,29	8,32	0,008	90,09
30	7,43	0,23	8,32	0,013	89,40
31	7,70	0,32	8,32	0,012	92,54
32	7,47	0,25	8,31	0,013	89,99
33	7,56	0,27	8,31	0,010	90,98
34	7,54	0,23	8,31	0,013	90,76
35	7,43	0,30	8,30	0,014	89,57
36	7,50	0,29	8,30	0,014	90,34
37	7,25	0,23	8,30	0,011	87,34
38	7,47	0,22	8,30	0,014	90,08
39	7,34	0,26	8,29	0,014	88,56
40	7,36	0,26	8,29	0,013	88,77
41	7,52	0.31	8,29	0,011	90,66
42	7,47	0,30	8,29	0,014	90,08
43	7,46	0,28	8,28	0,012	90,07
44	7,44	0,24	8,28	0,014	89,78
45	7,49	0,21	8,28	0,010	90,44

Tabela 4: Densidade aparente total  $\rho_{apa}$ , densidade teórica  $\rho_t$ , desvio padrão  $\pm \delta \rho$ , densidade relativa  $\rho_{apa}/\rho_{teo}$ .

#### 6.3 Análises da permissividade elétrica em função da temperatura

Nas figuras 23 e 24, apresentamos os resultados relativos à parte real da permissividade elétrica, em função de temperatura, a uma freqüência de 1 MHz, para as amostra de BFPT estudadas nessa dissertação.

Analisando esses dados observamos a presença de picos na permissividade elétrica, em torno de 600°C, para todas as amostras estudadas. Estes picos indicam a presença de uma possível transição de fases, já que esses picos ocorrem tanto no aquecimento quanto no resfriamento, ou seja, o fenômeno ao qual estão relacionados é reversível com relação a temperatura.

Além de a transição ser reversível com a temperatura, verificamos uma diferença entre os valores de ocorrência dessa transição durante o aquecimento e o resfriamento da amostra. De fato, a presença de histerese térmica caracteriza uma transição de fases de primeira ordem. Neste caso, com o resfriamento, observamos uma transição de fases paraelétrica (cúbica) ferroelétrica (romboedral ou tetragonal ou ambas). As temperaturas de transição de fase, T<sub>C</sub>, para o sistema BFPT em função da concentração de PT estão ilustradas na figura 25.

Na figura 25 observamos que com o aumento da concentração de PT, as temperaturas de transição de fase tendem a diminuir. Esse comportamento coincide com os dados reportados na literatura, que apresentam valores para  $T_C$  do composto BiFeO<sub>3</sub> em torno de 830°C, obtidas através de DTA, para amostras produzidas por sol-gel (2) , para o composto PbTiO<sub>3</sub> de 490°C (3),para amostras produzidas do mesmo modo, como o PT apresenta  $T_C$  menor do que o BF, o aumento da concentração de PT tende a diminuir a  $T_c$  do composto BFPT. Observa-se também que na região de coexistência de fases ocorre uma diminuição abrupta no  $T_C$ , provocada pela instabilidade estrutural advinda da coexistência de fases nessa região.

T.P. Comyn e colaboradores (4) observaram uma temperatura de Curie, T<sub>c</sub> aproximadamente a 600° para amostras de BFPT cerâmicas, produzidas por moagem em altas energias, para uma concentração de 33% de PT. W-M Zhu e colaboradores (5) observaram, a parir das curvas de permissividade eletrica de 44

amostras cerâmicas de BFPT, com concentração de 33% PT, produzidas por reações de estado sólido, realizaram medidas de DTA, e obtiveram temperatura de Curie  $T_c$  de aproximadamente 650°C, para as amostras análizadas. Robert e colaboradores (6) estudaram as propriedades dielétricas para amostras de BFPT com 20 e 40 % de PT obtidas reações de estado sólido, e obtiveram valores de  $T_c$  de aproximadamente 700°C e 650°C respectivamente.

Os valores de  $T_c$ , observados nas curvas de permissividade, são razoavelmente próximos os valores encontrados na literatura, como por exemplo, temos  $T_c$ , para a amostra com 34% de PT que nesse trabalho e 631°C, sendo com uma diferença em torno de 19°C para a amostra com concentração de 33% de PT produzida por T.P. Comyn (4) utilizando o mesmo método. A diferença de temperatura pode estar associada à diferença de estequiometria, e ao fato de as amostras apresentarem certa condutividade, ou pelo fato de as taxas de aquecimento e resfriamento serem não serem as mesmas na literatura e nesse trabalho.

Outra característica apresentada por algumas amostras foi a presença de um pico mais alargado nas medidas de permissividade. Esses picos alargados podem estar associados à distribuição dos tamanhos de grão, que poderia ser observado por microscopia eletrônica de varredura, ou pode também indicar a presença de uma outra transição de fases ocorrendo no material, que poderia ser elucidada com a realização de DRX nas temperaturas próximas ao pico.



Figura 24 Parte real da permissividade elétrica em função da temperatura, em uma freqüência de 1MHz, para amostras de BFPT com composições de 20, 23, 24, 25, e 26% de PT.



Figura 25: Parte real da permissividade elétrica em função da temperatura, em uma freqüência de 1MHz, para amostras de BFPT com composições de 31, 34, 37, 40, e 41% de PT.



Figura 26: Temperatura de Curie em função da concentração de PT, obtida a partir das analises de permissividade elétrica.

## 6.4 Análises térmicas

As temperaturas de transição de fases ferro-paramagética também foram obtidas para as amostras de BFPT, com o auxilio da técnica de análise térmica diferencial, do termo em inglês differential thermal analysis (DTA).

As curvas de DTA das amostras de BFPT estudadas nesse trabalho estão ilustradas nas figuras 27 e 28, nas quais podemos observar a presença de pelo menos um pico durante o aquecimento e outro durante o resfriamento. Esses picos caracterizam a presença de uma transição de fases no material. Como o pico aparece tanto no aquecimento quanto no resfriamento, mas em temperaturas distintas, concluímos que se trata de uma transição de fases reversível, que apresenta histerese térmica, ou seja, pode ser caracterizado como uma transição de fases de primeira ordem.

Paras as composições de BFPT com concentrações acima de 32% de PT verificamos a ocorrência de um segundo pico nas medidas de DTA. Esse segundo

pico também é reversível com a temperatura e indica que pode estar havendo mais de uma transição de fases na amostra. No entanto, não podemos afirmar com certeza do que se trata no momento. Um entendimento mais amplo acerca dessa questão seria possível com a realização de medidas de DRX em altas temperaturas.

Os valores das temperaturas de Curie em função da concentração de PT, para amostras de BFPT, da ilustram que os valores de T<sub>c</sub> tendem a diminuir, com o aumento da concentração de PT, como ilustrado na figura 29, e que essa diminuição é mais acentuada para as concentrações com menores quantidades de PT. De fato, a amostra de BFPT com 21% de PT apresenta uma diminuição na T<sub>c</sub> de 22% em relação ao BiFeO<sub>3</sub> puro, enquanto a amostra com 41% de PT apresenta redução de 10% na T<sub>c</sub> em relação amostra de BFPT com 20% de PT, essa queda mais acentuada na T<sub>c</sub>, nas composições com menor concentração de PT, podem ser observa na figura 28, por uma reta tracejada, traçada para ilustrar, esse comportamento. Porém, na região de coexistência de fases, a T<sub>c</sub> diminui abruptamente, tornando a subir após essa região, essa queda abrupta pode ser atribuída uma menor estabilidade estrutural, causada pela coexistência da queda da T<sub>c</sub> com o aumento da concentração de PT

A diminuição dos valores de  $T_c$  já era esperada, pois os resultados obtidos das curvas de permissividade e os dados da literatura também indicam essa diminuição de  $T_c$  com o aumento da concentração de PT. No entanto, os valores obtidos para  $T_c$  são menores do que os encontrados na literatura. Essa diferença na temperatura de transição de fase pode estar relacionada ao modo de preparação de amostras ou ao fato de as taxas de aquecimento e resfriamento serem diferentes, para as medidas de DTA, já que a taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10°C por minuto, e nas medidas de permissividade a taxa usada foi de 2°C por minuto. Para tanto foram realizadas medidas de DTA com diferentes taxas de aquecimento e resfriamento, este resultado está ilustrado na figura 30, verificou-se que não há variação significativa nos valores para temperatura de Curie com a variação das taxas de aquecimento e resfriamento.



Figura 27: Curva de DTA das amostras de BFPT, com concentração de 21, 25, 30, 32 e 35% de PT.



Figura 28: Curva de DTA das amostras de BFPT, com concentração de 37, 40, 41, 43 e 45% de PT.



Figura 29: Valores das temperaturas de Curie em função da concentração de PT para amostras de BFPT, obtidos através das analises de DTA, a curva mostrada no gráfico serve apenas como um auxilio visual



Figura 30: Variação da temperatura de Curie em função da taxa de aquecimento e resfriamento do DTA

#### 6.5 Análises Ferroelétricas

As curvas de histerese ferroelétrica, para as amostras de BFPT, foram obtidas a temperatura ambiente a uma freqüência de 60 Hz. Essas análises estão ilustradas nas figuras 29 e 30 Essas curvas indicam que as amostras obtidas neste trabalho apresentam o comportamento ferroelétrico semelhante ao reportado na literatura [20,37]. Porém, sua forma arredondada indica a possibilidade da existência de processos condutivos não identificados nas amostras estudadas.

Os dados obtidos para a polarização remanescente e para e campocoercitivo em função da concentração de PT, são apresentados na figura 30 na qual observamos que os valores de campo coercitivo,  $E_{C}$ , tendem a aumentar com o aumento da concentração de PT, exceto para amostra com concentração de 39% de PT, que apresenta uma queda acentuada no valor de  $E_{C}$ . Não se pode afirmar nada com clareza acerca desse fato, porque os valores de P<sub>r</sub> e  $E_{C}$ , não são devidos somente as amostra, esses valores estão relacionados com as correntes de fuga existentes no material.

De fato, os valores de polarização remanescente, P<sub>r</sub>, estão acima dos valores encontrados na literatura. T. P. Comym e colaboradores [25]obtiveram valores de P<sub>r</sub> próximos de 0,7  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> para uma amostra cerâmica de BFPT com 33%PT, ao passo que o valor da polarização remanescente para a amostra com concentração de 35%PT, obtido nesse trabalho, foi de 2,26  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>.

Os valores mais elevados de polarização remanescente podem estar associados ao fato de as amostras apresentarem processos condutivos, que ficam evidenciados pela forma arredondada das curvas de histerese. Esses processos podem promover o aumento artificial da polarização remanescente e no campo coercitivo, provocando assim um aumento artificial desses parâmetros. Um bom artifício que pode ser usado para esclarecer essa questão é a realização de medidas de histerese elétrica a baixas temperaturas, porque para baixas temperaturas os processos condutivos tendem a ser suprimidos, restando assim apenas os valores das grandezas medidas.



Figura 31: Curvas de histerese elétrica, medida com freqüência de 60Hz, em temperatura ambiente, obtidas para as amostras de BFPT, com concentração de 24, 25, 26, 27, 29, 36, 39, 44%PT.



Figura 32: Polarização remanescente e campo coercitivo em função da concentração de PT, para amostras de BFPT, a curva no gráfico serve apenas como auxilio vizual.

#### 6.6 Análises Magnéticas

As curvas de histerese magnética, para as amostras de BFPT, foram obtidas a temperatura ambiente, e estão ilustradas na figura 32. Essas curvas se assemelham a resultados apresentados na literatura por K Singh e colaboradores [39], indicando um possível comportamento ferromagnético fraco.

A magnetização remanescente e o campo coercitivo, em função da concentração de PT podem ser observados figura 33. Tanto para a magnetização remanescente quanto para o campo coercitivo, observa-se que os valores tendem a diminuir nas proximidades do contorno de fase morfotrópico. Este fato pode ser

explicado pela coexistência de mais de um tipo de estrutura nessa região, causando uma maior desordem estrutural, que pode causar uma diminuição do ângulo  $\theta$ , relacionado a força de troca ligada ao efeito de ``*superexchange*``, causando uma diminuição na magnetização remanescente e um aumento no campo coercitivo.



Figura 33: Curvas de histerese magnética medidas no PPMS, em temperatura ambiente, obtidas para as amostras de BFPT, com concentração de 26, 30, 31, 32, 36,40% PT.

56



Figura 34: valores de Magnetização remanescente (A) e campo coercitivo (B), obtidos através das análise realizadas no PPMS. As curvas servem apenas de auxilio visual

As curvas de magnetização em função da temperatura, para as amostras de BFPT estudadas neste trabalho, estão ilustradas nas figuras 33 e 34, Essas análises foram realizadas com o intuito de se obter uma maior compreensão, acerca das temperaturas de transição de fase antiferro – paramagnética, que é chamada de temperaturas de Néel, T<sub>N</sub>. Contudo, as amostras produzidas neste trabalho apresentam uma resposta magnética extremamente pequena, fazendo com que seja extremamente difícil se obter medidas de magnetização em função da temperatura com boa qualidade, necessitando assim a utilização de uma grande quantidade de amostra para a realização da medida, que não pode ser feito devido à restrições técnicas do equipamento usado para a realização das mesmas.

Por esta razão, só foi possível a apresentação das medidas realizadas nas amostras com concentrações de 21 e 35% de PT, que estão ilustradas nas figuras 33 e 34. Os valores obtidos para  $T_N$  dessas amostras são 216 °C para a amostra com concentração de 21% de PT, e 206°C para amostra com concentração de 35% de PT.

57

Os valores de  $T_N$  diminuíram com o aumento da concentração de PT, tal qual os reportados na literatura [39]. Os valores de  $T_N$  obtidos nesse trabalho, são próximos aos valores obtidos por C.M. Yagnik e colaboradores [39], que obtiveram uma  $T_N$  de 222 °C para uma amostra de BFPT em pó obtida por sol-gel, com concentração de 20% de PT.



Figura 35: Susceptibilidade magnética a 5KOe, para a amostra de BFPT com 21% de PT



Figura 36: Susceptibilidade magnética a 5KOe, para a amostra de BFPT com 35% de PT.

# 6.7 Diagrama de fases da solução sólida BiFeO3-PbTiO3

A análise dos dados obtidos nesse trabalho nos possibilita construir uma proposta de um diagrama de fases para a solução sólida BiFeO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>, contendo características estruturais, elétricas e magnéticas. Esse diagrama está ilustrado na figura 35.



Figura 37: diagrama de fases solução sólida BiFeO3-PbTiO3, contendo as temperaturas de Curie e de Néel e a porcentagem de fases romboédrica R3c e tetragonal P4mm, em função da concentração de PT.

As temperaturas de Curie para as amostras de BFPT estudadas foram determinadas através de dois métodos distintos, por permissividade elétrica em função da temperatura, e por análise térmica diferencial. No entanto, para a construção do diagrama foram utilizados somente aqueles valores de  $T_C$  determinados na análise térmica diferencial, pois esse método de medida mede somente a diferença de temperatura entre a amostra a uma referência, eliminando assim qualquer problema associado a microestrutura da amostra, que venha a influenciar na  $T_C$ . Para a construção da parte estrutural do diagrama foi utilizada a técnica de refinamento estrutural Rietvelt para quantificar as fases presentes nas amostras. Para as temperaturas de Néel, foram utilizadas as curvas de MxT.

Os dados apresentados no diagrama divergem dos encontrados na literatura, tais como a região de coexistência de fase, que neste trabalho é apresentada como tendo início em 29% de PT e termino em 40% de PT. Na literatura e apresentada entre 27 e 31% de PT (6). Ou seja, nossos dados apresentan-se melhores do que os reportados na literatura, por maximizar o número de compostos que podem ser estudados que apresentando coexistência de fases.

Os valores obtidos para  $T_C e T_N$  também divergem dos dados encontrados na literatura, como se pode observar nas Tabelas 4 e 5. Esses dados apresentamse um pouco abaixo dos dados da literatura, No entanto a tendência de diminuição de  $T_C$  e a o aumento de  $T_N$  em função da concentração de PT é condizente com o observado na literatura.

A divergência entre os dados do diagrama apresentado e os encontrados na literatura pode ser justificada pelo prosesso de preparação de amostras utilizado, que é responsável principalmente pela extensão da região de coexistência de fases, pela taxa de aquecimento, que para as medidas de DTA tem que ser elevadas, em torno de 10°C por minuto, que pode dislocar o pico.

Referência	Concentração de PT(%)	método de preparação	T <sub>N</sub> °C	۲ <sub>c</sub> °C
50	30	MAE	650	
56	33	reações de estado sólido	650	
48	30	MAE	533	
42	40	reações de estado sólido	250	650
42	20	reações de estado sólido	300	780
42	10	reações de estado sólido	400	795

Tabela 5: Alguns valores reportados da literatura para tempe	raturas		
de Curie e para as temperaturas de Néel, para amostras de BFPT.			
Concentração de PT(%)	T <sub>c</sub> °C, obtido por medidas de permissividade elétrica	T <sub>c</sub> °C, obtido por medidas de DTA	Temperatura de Néel, T <sub>N°C</sub>
--------------------------	---	---	--
20		657	
21	650		216
23	631	665	
24		651	
25	614	660	
26		649	
30	544		
31		633	
32	525		
34			
35	504		206
36			
37	489	656	
38		622	
40	465		
41	445		

Tabela 6: Valores para as temperaturas de Curie e para astemperaturas de Néel, para amostras de BFPT produzidas nesse trabalho.

## 7 Conclusões e perspectivas

Verificamos que é possível sintetizar soluções sólidas  $de(1-x)BiFeO_{3}$ -(x)*PbTiO<sub>3</sub> com x variando de 0.2, até 0.45,* utilizando-se da moagem em altas energias, e obter corpos cerâmicos densos o suficiente para a realização de análises de natureza elétrica, como medidas de permissividade elétrica e de histerese ferroelétrica.

O formato das curvas de histerese elétrica indicaram que as amostras apresentam características ferroelétricas. Porém, sua forma erredondada indica que as mesmas apresentam processos condutivos não identificados, inviabilizando qualquer comparação com dados de campo coercitivo e polarização remanescente com aqueles reportados na literatura. As medidas de permissividade elétrica e de analise térmica diferencial apresentaram dados consistentes com a literatura, em relação a  $T_c$ .

Todas as amostras produzidas foram caracterizadas estruturalmente por difratometria de raios X, e apresentaram estrutura perovskita com simetria R3c nas amostras com concentrações de até 28% de PT, coexistência de fases R3c e P4mm entre 29 e 40 % de PT, e simetria P4mm para as amostra com concentrações entre 41 e 45% de PT. Verificamos que a região de consistência de fases se estendeu em relação ao reportado na literatura. Essa extensão na região de coexistência de fases foi possível graças ao método de preparação de amostras, porque a moagem em altas energias não privilegia a estabilidade química, possibilitando estender o contorno de fases.

O diagrama de fases proposto neste trabalho, contendo características elétricas magnéticas e estruturais da solução solida de (1-x)*BiFeO*<sub>3</sub>-(x)*PbTiO*<sub>3</sub>, *tem* como principal característica a extensão do contorno de fases morfotrópico, abre uma gama maior de compostos que podem ter sua propriedades estudadas nessa região, que tende a maximizar a propriedades físicas do material devido a desordem estrutural causado, pela coexistência de fases.

Como perspectivas para trabalhos futuros, propomos a realização de medidas de difratometria de raios X em altas temperaturas, afim de buscar um

melhor esclarecimento das transições de fase que são observadas nas curvas de analise térmica diferencial. Outro tipo de análise que seria interessante, é a realização medidas de MxT, para obter as temperaturas de Néel e adicionar mais pontos a essa parte do diagrama. A realização de medidas em de MxT e de permissividade em baixas temperaturas, com o intuito de verificar a ocorrência de alguma transição de fases em baixas temperaturas, realizar medidas de permissividade em função da freqüência, para verificas alguma possível propriedade de relaxação.

## 8 Bibliografia

1. Ch. Binek and B. Doudin. 2005, , J. Phys Condens Matter , Vol. 17, pp. L39-L44.

2. Hill, Nicola A. 2000, J. Phys. Chem. B, Vol. 104, pp. 6694-6709.

3. Wua, Jhih-Cyun Chen and Jenn-Ming. 2007, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 91, p. 182903.

4. S.A. Fedulov, P.B. Ladyzhinskii, I. L. Pyatigorskaya e Y. N. Venevtsev. 6, 1964, pp. 375-8.

5. http://isi10.isiknowledge.com/, Web of Knowledge. [Online]

6. **W.-M. Zhu, H.-Y. Guo, and Z.-G. Ye.** 2008, Physical Review B, Vol. 78, p. 014401.

7. J. Suchanicz, K. Wojcik. 2003, Materials Science and Engineering B, Vol. 104, pp. 31–35.

8. Shuvrajyoti Bhattacharjee, Saurabh Tripathi, and Dhananjai Pandey. 91, 2007, APPLIED PHYSICS LETTERS, p. 042903.

9. Teague J R, Gerson R e James W J. 1970, Solid State Commun, Vol. 8, p. 1073.

10. Fischer P, Polomska M, Sosnowska I e Szymanski M. 1980, J. Phys, Vol. 13, p. 1931.

11. Woude, C. Blaauw and F. van der. 1973, J. Phys, Vol. 6, p. 1422.

12. J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, 2005, Phys. Rev. B , Vol. 71, p. 014113 .

13. S.A. Ivanov, P. Nordblad, R. Tellgren , T. Ericsson d,S.K. Korchagina , L.F. Rybakova , A. Hewat. 2008, Solid State Sciences , Vol. 10 , p. 1875a1885.

14. Carvalho, T. T. and Tavares, P. B. 2008, Mater. Lett, Vol. 62, pp. 3984–3986.

15. **S. W. Lee, K. Bo Shim, K. Ho Auh.** 1999, Materials Letters, Vol. 38, pp. 356–359.

16. S. Zhang, H. Li, M. Li. 2008, Materials Letters, Vol. 62, pp. 2438–2440

17. Sheng-Yuan Chu, Chia-Hsin Chen. 2000, Materials Research Bulletin , Vol. 35, pp. 2317–2324.

18. L. H. Brixner, Journal of Solid State Chemistry. 1969, Solid State Chemistry, Vol. 1, pp. 59-65.

19. **D.I. Woodward, I. M. Reaney, R.E. Eitel e C.A. Randall.** JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 94, pp. 3313-8.

20. Jin-Rong Cheng, Nan Li and L. Eric Cross. 2003, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Vol. 94, pp. 5153-7.

21. Anupinder Singh, Arti Gupta, and Ratnamala Chatterjee, 2008, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 93, p. 22902.

22. Naigang Wang, J. Cheng, A. Pyatakov, A. K. Zvezdin, J. F. Li,1 L. E. Cross, and D. Viehland. 2005, PHYSICAL REVIEW B, Vol. 72, p. 104434.

23. W.M. Zhu, Z.-G. Ye. 2004, Ceramics International , Vol. 30, pp. 1435– 1442.

24. W.-M. Zhu, Z.-G Ye. 2006, APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 89, p. 232904.

25. **T.P. Comyn, S.P. McBride, A.J. Bell.** 2004, Materials Letters, Vol. 58, pp. 3844– 384.

26. T.L. Burnett, T.P. Comyn, A.J. Bell. 2005, Journal of Crystal Growth, Vol. 285, pp. 156–161.

27. Introduction to Magnetic Materials. Graham, B.D. Cullity e C.D. Massachusetts : Addison-Wisley, 1972.

28. Elliott, S. 1998, The Physics and Chemistry of Solids.

29. M, Fiebig. 2005, Appl. Phys, Vol. 38, p. 123.

30. *Ferromagnetic Materials Structure and Properties.* **Currie, R.A. Mc.** London : London Academic, 1994.

31. the Rietveld Method. Young, R. A. 1995.

32. Suryanarayana, C. 2001, Materials Science, Vol. 46, pp. 1-184.

33. **De-Chang Jia, Jia-Huan Xu, Hua Ke, Wen Wang, Yu Zhou.** 2009, Journal of the European Ceramic Society.

34. **Sheng-Yuan Chu, Chia-Hsin Chen.** 35, 2010, Materials Research Bulletin, pp. 2317–2324.

35. W.M. Zhu, Z.-G. Ye. 2006, Applied Physics Letters, Vol. 89, p. 232904.

36. Robert T. Smith, Gary D. Achenbach, Robert Gerson, W.J. James. 1968, Journalof Apllied Physics, Vol. 39, pp. 70-74.

37. **M. A. Khan, T.P. Comyn e A. J. Bel.** 2007, Applied Physics Letters, Vol. 91, p. 032901.

38. K.Singh, N. S. Negi, R. K. Kotnala, M. Singh. 2008, Solid State Communications, Vol. 148, pp. 18-21.

39. C.M. Yagnik, R. Gerson e W.J. James. 1971, Journal of Applied Physics, Vol. 42, pp. 395-9.

40. Mikael A. Khan \*, Tim P. Comyn, Andrew J. Bell. 2008, Acta Materialia , Vol. 56, pp. 2110–2118.

41. M. A. Khan, T.P. Comyn e A. J. Bell. 2007, IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control, Vol. 54, pp. 2583-6.

42. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. N., S. B. O., B. Liu, D. V., V.V., D. G. S., U. V. W., N. A. S., K. M. R., M. W., and R. R. 2003, Science, Vol. 299, p. 1719.

43. Ch Binek, B Doudin, J. Phys Condens Matter, Vol. 17, pp. L39-L44, .

44. Hill, N. A. 2000, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, p. 6694.

45. Pradham, A. K., Kai Zhang, D., Hunter, J., Dadson, B. and Loutts, G. B. 2005, Appl. Phys, Vol. 95, p. 093903.

46 **Freitas V. F**. Dissertação de mestrado apresentada na Universidade Estadual De Maringá 2009